

金属インターカレートした 2 層グラフェンの電気特性と高圧印加による効果

Fabrication and Electric Properties of Bilayer Graphene with Intercalation of Metal Layer

○荒木 伊久磨¹、倉金 夏己¹、鈴木 雅登¹、永田 知子²、岩田 展幸²、山本 寛²

*Ikuma Araki¹, Natsuki Kuragane¹, Masato Suzuki¹

Tomoko Nagata², Nobuyuki Iwata², Hiroshi Yamamoto²

Abstract Single-layered graphene sheets are synthesized on Cu foils by a chemical vapor deposition method. The graphene/Cu foil is dipped in $\text{Fe}(\text{NO})_3$ solution. Metal intercalated bilayer graphenes are fabricated by accumulating another graphene on the etching solution, including metal ions, adsorbed graphene. The G/2D ratio of all samples is higher than 0.4. The metal-intercalated bilayer graphene fabricated using 0.06 mol/L and 0.12 mol/L of $\text{Fe}(\text{NO})_3$ solutions for adsorption of metal atom. The sheet resistance at room temperature of the sample fabricated using 0.06 mol/L of $\text{Fe}(\text{NO})_3$ solution is 500 k Ω /sq. and temperature dependence of a sheet resistance is semiconducting property. The sheet resistance at room temperature of the sample fabricated using 0.12 mol/L of $\text{Fe}(\text{NO})_3$ solution was 1300 Ω /sq. and temperature dependence of a sheet resistance is like alloy property.

1. 背景および目的

本研究の目的は、2 層グラフェン間に金属原子をインターカレートし、電子-正孔対 (エキシトン) を用いた超伝導モデルを実現することで、 T_c を飛躍的に向上させることである^[1-5]。

本研究では化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法で成長させたグラフェンをポリメチルメタクリレート (Poly methyl methacrylate : PMMA) を用いて転写のプロセスを繰り返し行うことによりグラフェンを積み重ね 2 層グラフェンを作製した。また、転写時に溶液をグラフェン間に残すことで金属原子をインターカレートした。作製した 2 層グラフェン層間化合物の電気的特性およびラマンスペクトルを測定した。加えて、高圧印加時の電気特性も測定した。

2. 実験方法・条件

2.1. 単層グラフェン/金属層/単層グラフェン// SiO_2/Si

2.1.1. 単層グラフェン/Cu 箔の作製

CVD 法でホットウォール型 CVD 装置を使用した。CVD 法によるグラフェン成長には触媒として低層グラフェンを作製できる Cu 箔を用いた。水素 50 sccm アルゴン 50 sccm 雰囲気下で Cu 箔を 110 分間で 1000°C まで加熱。その後 30 分間、温度を 1000°C で水素雰囲気を維持したまま、Cu 箔上の酸化層を除去するためにアニールを行った。アニール後 30 分間、メタン 48 sccm を導入した。その後 300°C/min で急速冷却し単層グラフェン/Cu 箔を作製した。

2.1.2. スピンコート法による PMMA/単層グラフェン/Cu 箔の作製

スピナーの上から CVD 後の Cu 箔を設置し、ス

ピンコーターを 1000 rpm で回転させ、クロロホルムを用いて作製した PMMA 溶液を回転中の Cu 箔に滴下し 30 秒間放置した。その後、スピナーの上から PMMA/グラフェン/Cu 箔を取り外し、ホットプレートで 3 分間 100°C で加熱して乾燥させ、PMMA/グラフェン/Cu 箔を作製した。

2.1.3. 単層グラフェンの SiO_2/Si 基板への転写

図 1 に単層グラフェンの SiO_2/Si 基板への転写の手順を示す。図 1 の手順で 2.1.1. で作製した試料の Cu 箔を $\text{Fe}(\text{NO})_3$ 溶液でエッチングし、単層グラフェン// SiO_2/Si を作製した。

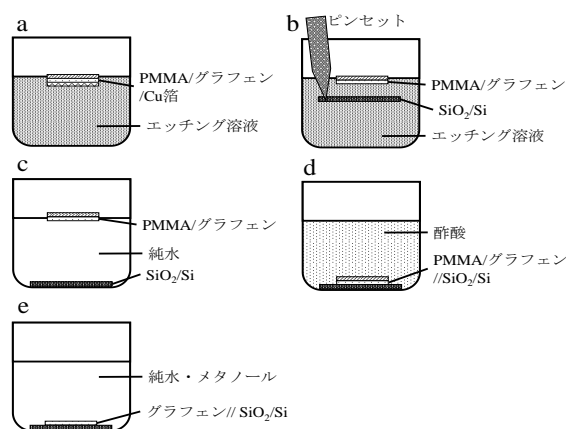


図 1 単層グラフェンの SiO_2/Si 基板への転写: エッチング溶液 20 ml 中に PMMA/単層グラフェン/Cu 箔を 24 時間浸漬させて Cu 箔を溶かした (図 1a)。PMMA/単層グラフェンを SiO_2/Si 基板で拾い上げ転写した (図 1b)。5 分間、20 ml の純水でリンスを行い、24 時間自然乾燥させた (図 1c)。PMMA/単層グラフェン// SiO_2/Si を酢酸に 24 時間浸漬させて、PMMA 膜の除去を行った (図 1d)。メタノールと純水 1:1 の混合溶液に 5 分間、浸漬させリンスすることで単層グラフェン// SiO_2/Si を作製した (図 1e)。

2.1.4. 単層グラフェン/金属原子/単層グラフェン//SiO₂/Si の作製

図 2 に単層グラフェン/金属原子/単層グラフェン//SiO₂/Si の作製の手順を示す。図 2 の手順で単層グラフェン/金属原子/単層グラフェン//SiO₂/Si を作製した。

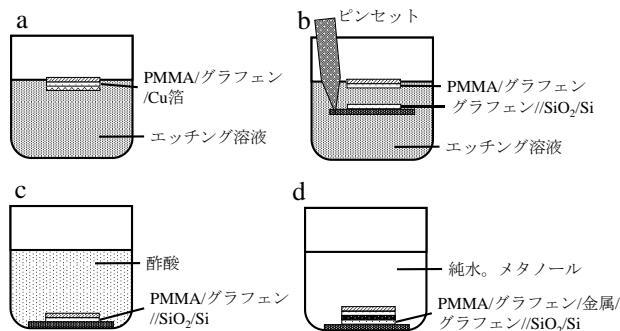


図 2 単層グラフェンの積層による単層グラフェン/金属層/単層グラフェン//SiO₂/Si の作製：再度作製した PMMA/単層グラフェン/Cu 箔をエッチング溶液 20ml 中に 24 時間浸漬させて Cu 箔を溶かした(図 2a)。PMMA/単層グラフェン/単層グラフェン//SiO₂/Si 基板(図 1e)で拾い上げ転写した(図 2b)。24 時間、自然乾燥させた単層グラフェン/金属層/単層グラフェン//SiO₂/Si を酢酸に 24 時間浸漬させて、PMMA 膜の除去を行った(図 2c)。メタノールと純水の混合溶液に 5 分間、浸漬させた後、窒素ブローを行った(図 2d)。

2.2. 電気特性測定

シート抵抗(R_s)-温度 (T) 特性をガスチャンバー冷却型クライオスタッドを使用し測定した。Au 電極を蒸着により作製した。電極の膜厚は 20 nm とした。電極間距離は 5.0 mm、電極長さは 2.0 mm とした。電気特性測定はすべて He 雰囲気中で行った。 R_s - T 測定は 8K~275K で行った。印加電流の大きさを 1.0 μ A とし、約 0.5K/min で降温しながら測定した。

3. 評価方法

作製したグラフェンの品質、層数を調べるためにラマン分光装置を使用した。作製したグラフェン上に存在する元素分析のため SEM-EDX を使用した。作製した 2 層グラフェン層間化合物の試料表面に Au を蒸着し電極を作製し、試料の電気特性をガスチャンバー冷却型クライオスタッドを用いて測定した。

4. 結果及び考察

単層グラフェンを CVD 法で Cu 箔上に作製した。Cu 箔を Fe(NO₃)₃ 溶液でエッチングした。グラフェンを基板に転写後、別のグラフェンをエッチングし、その後、インターカレートする金属原子の含まれる溶液をグラフェン間に残し金属原子をインターカレートした。Fe(NO₃)₃ 溶液濃度 0.06 mol/L で作製した試料の室温におけるシート抵抗は 500 k Ω /sq.であった。また、半導体的性質を示していた。

作製したグラフェンは Cu 箔のグレインに依存し、結晶軸が異なった小さな単結晶単層グラフェンが集まった多結晶単層グラフェンであると予想している。

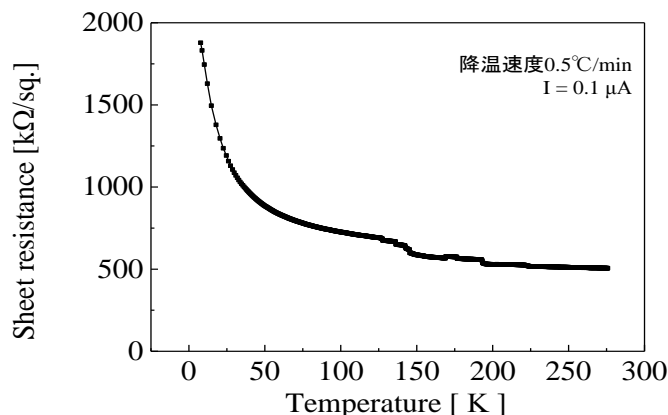


図 3 単層グラフェン/Fe/単層グラフェン//SiO₂/Si の電気特性：270K でオーミック伝導を示し、シート抵抗は 1.2 \times 10⁵ Ω /sq.であった。また、 R_s - T 特性は、半導体的性質を示している。

5. まとめ

単層グラフェンを重ねることで 2 層グラフェン層間化合物を作製した。 R_s - T 特性は、半導体的性質を示した。これは、インターカレートされた金属量が少なかったためと考えている。

6. 参考文献

- [1] Akimitsu, Parity. MARUZEN 05 6-12 (2008).
- [2] Cecilia Mattevi, Hokwon Kima, Manish Chhowalla, "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", J. Mater. Chem. **21** 3324 (2011).
- [3] Xuesong Li, Yanwu Zhu, Weiwei Cai, Mark Borysiak, Boyang Han, David Chen, Richard D. Piner, Luigi Colombo, Rodney S. Ruoff, "Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes", Nano Lett. **9** 4359 (2009).
- [4] Michael Hera, Ryan Beamsa, Lukas Novotny, "Graphene transfer with reduced residue", Physics Letters A. **377** 1455 (2013).
- [5] Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K. Banerjee, Luigi Colombo, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", Science **324** 1312 (2009).